Письма в ЖЭТФ, том 95, вып. 9, с. 534 – 539 © 2012 г. 10 мая

Эффект пространственного ограничения и воздействие избыточного заряда на градиент электрического поля в ZnO

Ю. С. Кутьин[1)], *Г. В. Мамин, С. Б. Орлинский, А. П. Бундакова**, *П. Г. Баранов**

Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008 Казань, Россия

**Физико-технический институт им. Иоффе, 194021 С.-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 2 апреля 2012 г.

Методом ДЭЯР показано, что примесь Al, образующая мелкий донор, в объемном кристалле ZnO приводит к резкому уменьшению градиента электрического поля. При этом в квантовой точке ZnO градиент электрического поля на Al остается практически неизменным. При замещении Zn^{2+} на Mn^{2+} в монокристалле ZnO градиент электрического поля увеличивается незначительно (на $\sim 20\%$). Таким образом, Mn^{2+} является естественным зондом для мониторинга градиентов электрических полей в кристаллах.

Полупроводниковые материалы со структурой вюрцита типа ZnO характеризуются наличием градиентов электрических полей внутрикристаллического происхождения в позициях цинка и кислорода, обусловленных гексагональной симметрией решетки [1]. Величины градиентов электрического поля являются фундаментальными характеристиками кристаллов. Они непосредственно связаны с параметрами кристаллической решетки и степенью ковалентности кристалла. Эти величины служат основой для тестирования различных теоретических моделей при расчете кристаллической структуры. Прямым методом изменения градиентов кристаллического поля в случае наличия ядер с угловыми моментами $I > 1/2$ и достаточной их концентрации является метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Для малых природных концентраций ядер с $I > 1/2$ или для малых количеств исследуемого вещества, например в наноструктурах, используется более чувствительный метод двойного электрон-ядерного резонанса (ДЭЯР). Он является одним из наиболее эффективных методов определения градиентов электрического поля по квадрупольным расщеплениям в спектрах парамагнитных центров, например доноров с мелкими уровнями (мелких доноров) в запрещенной зоне полупроводника. Измеряя величину квадрупольного расщепления для одного и того же ядра в различных кристаллических позициях, а также в дефектном окружении, можно получить относительные значения градиента электрического поля, обусловленного как кристаллическими свойствами материала, так и взаимодействием с локальным окружением исследуемой позиции, например (при их наличии) неспаренными электронами. Также в качестве зондов используются примесные ионы с ядрами с $I > 1/2$, помещаемые в кристаллические позиции, в которых необходимо измерить градиент кристаллического поля. При этом важно, чтобы примесные ионы внесли минимальные изменения в кристаллическую решетку. В работе анализируются градиенты электрических полей в кристаллах ZnO и квантовых точках ZnO, рассчитанные на основании проведенных методами ДЭЯР исследований, а также наши результаты, опубликованные ранее [2–5].

Для анализа спектров ЭПР и ДЭЯР используется спиновый гамильтониан:

$$\hat{H} = \mu_{\mathrm{B}}\mathbf{B}\mathbf{g}\hat{\mathbf{S}} + A\hat{\mathbf{S}}\hat{\mathbf{I}} + \hat{\mathbf{I}}\mathbf{P}\hat{\mathbf{I}} - g_N\mu_N\mathbf{B}\hat{\mathbf{I}}, \qquad (1)$$

где $\hat{\mathbf{S}}$ и $\hat{\mathbf{I}}$ – операторы электронного и ядерного спинов соответственно, $\mathbf{g}$-тензор отражает анизотропный g-фактор. Второе, третье и четвертое слагаемые описывают сверхтонкое взаимодействие (СТВ) с изотропной константой A, квадрупольное взаимодействие в виде тензора $\mathbf{P}$ и зеемановское взаимодействие для ядерного магнитного момента соответственно; μ_{B} – магнетон Бора, g_N и μ_N – ядерный g-фактор и ядерный магнетон соответственно. Выражение для квадрупольного взаимодействия в (1) в случае аксиальной симметрии может быть записано в виде $P[\hat{I}_Z^2 - (1/3)I(I+1)]$, где $P = 3/2P_{ZZ} = 3q$.

Условия ДЭЯР с правилами отбора $\Delta M_S = 0$, $\Delta m_I = 1$ для аксиальной симметрии квадрупольного взаимодействия и изотропного сверхтонкого взаимодействия, которое реализуется в настоящих экспериментах, имеют вид

$$hf = |g_N\mu_N B_0 \pm M_S A + (3m_q)q(3\cos^2\theta - 1)|. \qquad (2)$$

Здесь первое слагаемое является энергией зеемановского взаимодействия для ядра, A – константа

[1)]e-mail: yuri_kutin@mail.com

изотропного сверхтонкого взаимодействия, $m_q = 1/2(m_I + m_{I'})$ – средняя величина проекций ядерных угловых моментов m_I и $m_{I'}$, между которыми происходят переходы, θ – угол между аксиальной осью c кристалла и направлением внешнего магнитного поля;

$$q = (eQ_0)/[4I(2I-1)]V_{ZZ}(r_i), \qquad (3)$$

где Q_0 – квадрупольный момент в единицах $|e| \times 10^{-24}$ см^2 и $V_{ZZ}(r_i)$ – градиент электрического поля. Таким образом, экспериментальное определение квадрупольного расщепления в спектрах ДЭЯР позволяет найти непосредственно величину градиента электрического поля в месте нахождения исследуемого ядра. В настоящей работе квадрупольные взаимодействия будут рассматриваться на ядрах ^{27}Al, ^{67}Zn, ^{55}Mn, для которых ядерный спин $I = 5/2$ и имеется пять величин m_q: $m_q = \pm 2, \pm 1$ и 0.

На рис. 1 в верхней части показаны спектры ДЭЯР на ядрах ^{27}Al, зарегистрированные в 3-миллиметровом диапазоне (W-диапазон) при 6 К по изменению амплитуды электронного спинового эха (ЭСЭ) мелких доноров алюминия в монокристалле ZnO с примесью алюминия. Спектры записаны в двух ориентациях магнитного поля: параллельно оси c ($\theta = 0°$) и перпендикулярно оси c ($\theta = 90°$). Использовалась трехимпульсная схема регистрации ДЭЯР по спиновому эху. Длительность СВЧ-импульсов $\pi/2$ составляла 32 нс. Задержка между первыми двумя имульсами 280 нс. Длительность радиочастотного импульса 18 мкс. Ранее эти спектры обсуждались в [5]. Квинтетная структура спектра ДЭЯР на рис. 1 обусловлена квадрупольным взаимодействием с ядром ^{27}Al. Для электронного спина $S = 1/2$ имеются два квадрупольных квинтета, расположенные симметрично относительно ядерной зеемановской частоты, центры тяжести которых находятся на расстоянии, равном константе изотропного сверхтонкого взаимодействия A. Угловая зависимость наблюдаемого квадрупольного взаимодействия является типичной для случая аксиальной симметрии вдоль оси c и ядра со спином $I = 5/2$ (квадрупольное расщепление обращается в нуль для угла $\theta = 54.7°$, как видно из выражения (2)).

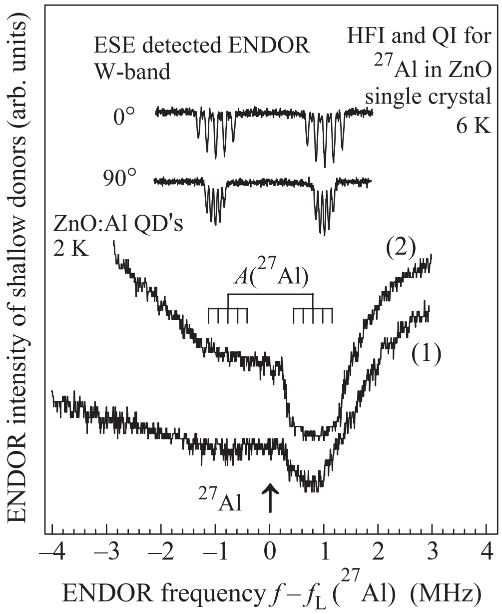

Рис. 1. Спектры ДЭЯР, зарегистрированные в W-диапазоне при 6 К по ЭСЭ в монокристалле ZnO с примесью алюминия для двух ориентаций магнитного поля: параллельно ($\theta = 0°$) и перпендикулярно ($\theta = 90°$) оси c (верх); два спектра ДЭЯР, зарегистрированные при 2 К по ЭСЭ в квантовой точке ZnO:Al радиусом 2.8 нм для двух значений магнитного поля внутри линии ЭПР мелких доноров в W-диапазоне, отличающихся на 1 мТл (низ)

В нижней части рис. 1 представлены два спектра ДЭЯР, зарегистрированные при 2 К по ЭСЭ в квантовой точке ZnO:Al радиусом 2.8 нм после кратковременного ультрафиолетового облучения образца. Спектры зарегистрированы при двух значенях магнитного поля внутри линии ЭПР мелких доноров в W-диапазоне, отличающихся на 1 мТл. Следует отметить, что g-фактор мелкого донора является слабо анизотропным. Кроме того, резонансные магнитные поля для мелких доноров в кристалле и в квантовой точке отличаются из-за влияния на g-фактор эффекта пространственного ограничения [4]. Поэтому для компенсации сдвига ларморовской частоты на спектрах ДЭЯР по оси x отложена разность $f - f_{\mathrm{L}}$ между текущей частотой и определяемой величиной магнитного поля ларморовской частотой данного ядра. Метод получения квантовых точек ZnO:Al приведен в [4].

Спектр ЭПР квантовых точек ZnO определяется несколькими факторами. Во-первых, ансамбль наночастиц является порошковым образцом, в котором оси симметрии отдельных нанокристаллов ориентированы хаотически по отношению к направлению внешнего магнитного поля и слабая анизотропия g-фактора мелкого донора ($g_{\parallel} = 1.957$, $g_{\perp} = 1.956$ [2]) приводит к уширению линии ЭПР. Во-вторых, неизбежно существует некоторый разброс частиц по размерам внутри ансамбля. Это приводит к разбросу g-факторов из-за эффектов пространственного ограничения (конфайнмента) [4]. При изменении величины магнитного поля в пределах спектра ЭПР мелких доноров выбираются массивы нанокристаллов с определенной преимущественной ориентацией. При этом условия ДЭЯР несколько меняются. Далее, в соответствии с выражением (2) в спектре ДЭЯР проявляются СТВ с ядром ^{27}Al и квадрупольное расщепление. При этом в порошковом образце квадрупольные расщепления усредняются. Форма усредненной линии зависит от преимущественной ориентации дающих сигнал частиц, т.е. от величины магнитного поля.

Трапецеидальная форма спектра ДЭЯР в квантовой точке ZnO на рис. 1 обусловлена квадрупольным расщеплением на пять неразрешенных линий из-за взаимодействия с ядром ^{27}Al. При усреднении в порошковом образце статистически наибольший вклад всегда дают ориентации, близкие к $\theta = 90°$.

Анализ спектров ДЭЯР позволяет получить информацию о пространственном распределении волновой функции неспаренного электрона и градиентов электрического поля на кулоновском центре мелкого донора в монокристаллах и квантовых точках, поскольку в обоих материалах исследовалась одна и та же система, а именно мелкие доноры алюминия в ZnO. При этом важным результатом является изучение влияния пространственного ограничения в квантовой точке на сверхтонкие и квадрупольные взаимодействия. Результаты экспериментов сведены в таблицу. В ней представлены константы СТВ, квадрупольного взаимодействия и величины градиентов электрических полей в объемном монокристалле и в квантовых точках ZnO.

	Ядро	A, МГц	$2P$, МГц	eQ_0V_{ZZ}/h, МГц	V_{ZZ}, V/m^2
ZnO, монокристалл	^{27}Al	2.01	0.161	1.073	$3.027 \cdot 10^{20}$
	^{55}Mn	$\sim$220	1.041	6.94	$8.697 \cdot 10^{20}$
	^{67}Zn		0.354	2.360	$6.507 \cdot 10^{20}$
ZnO:Al, кв. точка, $r = 2.8$ нм	^{27}Al	$\sim$1.45	$\sim$0.35	$\sim$2.3	$\sim 6.5 \cdot 10^{20}$
	^{67}Zn		$\sim$0.3	$\sim$2	$\sim 6 \cdot 10^{20}$

Градиенты электрических полей, приведенные в таблице, вычислены на основании формулы (3). Видно, что замещение цинка алюминием, в результате которого создается мелкий донор, несущий избыточный заряд неспаренного электрона, приводит к уменьшению градиента электрического поля более чем в два раза. При этом в квантовой точке ZnO градиент электрического поля на алюминии в мелком доноре примерно в два раза больше, чем в монокристалле. В то же время величина константы СТВ с ядром алюминия в квантовой точке ZnO составляет примерно 75% от величины в объемном монокристалле.

На рис. 2 сверху показаны спектры ДЭЯР в W-диапазоне, зарегистрированные на ядрах ^{67}Zn

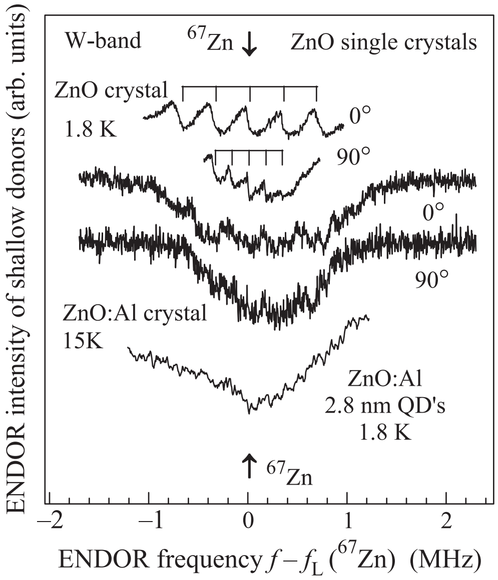

Рис. 2. Спектры ДЭЯР в W-диапазоне, зарегистрированные на ядрах ^{67}Zn по ЭСЭ мелких доноров водорода в номинально чистых монокристаллах ZnO для двух ориентаций магнитного поля: параллельно (0°) и перпендикулярно (90°) оси c (два верхних спектра), а также мелких доноров алюминия в монокристаллах ZnO с примесью алюминия (два средних спектра), а также спектр ДЭЯР на ядрах ^{67}Zn, зарегистрированный в квантовых точках ZnO:Al радиусом 2.8 нм (нижний спектр)

($I = 5/2$, естественная распространенность 4.11%) по ЭСЭ мелких доноров водорода в номинально чистом монокристалле ZnO и мелких доноров алюминия в ZnO с примесью алюминия для двух ориентаций магнитного поля: параллельно (0°) и перпендикулярно (90°) оси c. Снизу на рис. 2 показан спектр ДЭЯР на ядрах ^{67}Zn, зарегистрированный по сигналам ЭСЭ мелких доноров в квантовых точках ZnO:Al радиусом 2.8 нм после кратковременного облучения ультрафиолетовым светом. В отличие от монокристаллов ZnO, в квантовых точках квадрупольное расщепление не разрешается. Поэтому его можно только оценить из ширины линии, которая, как видно из спектров ДЭЯР в монокристаллах, в значительной степени определяется квадрупольным взаимодействием. Как уже отмечалось, при усреднении по всем возможным ориентациям в порошке основной вклад вносят спектры с ориентацией магнитного поля, близкой к перпендикулярной относительно оси c. Из анализа ширины линии следует, что квадрупольное взаимодействие, а следовательно, и градиент электрического поля на цинке существенно не изменяются при переходе от монокристалла к квантовой точке (2.8 нм). В то же время выше было показано, что для ядра ^{27}Al, образующего кулоновский центр для мелкого донора, это изменение существенно (см. таблицу).

Изотропное СТВ пропорционально плотности волновой функции неспаренного электрона на ядре: $A = (8\pi/3)g\mu_B g_N \mu_N |\Psi(0)|^2$. Поэтому из величины константы СТВ непосредственно следует информация о пространственном распределении волновой функции неспаренного электрона. Для описания мелких доноров в полупроводниках используется теория эффективной массы (ТЭМ) [6], согласно которой волновая функция неспаренного донорного электрона описывается водородоподобной $1s$-функцией $\Phi(r) = [1/\pi r_D^3]^{1/2} \exp(-r/r_D)$, где r_D – эффективный боровский радиус мелкого донора. Волновая функция $\Phi(r)$ связана с $\Psi(r)$ соотношением $|\Psi(r)|^2 = K|\Phi(r)|^2$, где K – так называемый коэффициент усиления, имеющий характерное значение для каждого атома. Это соотношение выполняется только в случае достаточно делокализованной волновой функции $\Phi(r)$ (см. [7] и ссылки в ней). Возьмем коэффициенты усиления для алюминия и водорода: ~ 200 [4] и ~ 20 [2] соответственно. Боровский радиус для мелкого донора алюминия в монокристалле ZnO равен 1.93 нм [4]. Тогда исходя из экспериментальных констант для мелкого алюминия ($A = 2.01$ МГц) и мелкого донора водорода (1.4 МГц) [2] получаем боровский радиус для мелкого донора водорода, равный 1.58 нм. Из таблицы также следует, что плотность волновой функции на ядре алюминия в объемном кристалле ZnO примерно в 1.4 раза больше, чем в коллоидной квантовой точке ZnO с радиусом 2.8 нм. Таким образом, боровский радиус мелкого донора алюминия в этой квантовой точке в 1.1 раза больше, чем в объемном кристалле (~ 2.1 нм). Этот неожиданный результат находится в противоречии со стандартной теорией эффективной массы. По-видимому, для квантовой точки с радиусом 2.8 нм, существенно превышающим боровский радиус мелкого донора, основную роль играет не эффект пространственного ограничения волновой функции, а более дальнодействующий эффект кулоновского воздействия поверхностного положительного заряда на границе квантовой точки, растягивающего волновую функцию. Этот заряд возникает в результате облучения светом, создающим мелкие доноры и поверхностные локализованные акцепторы [4].

На рис. 3 представлены спектры ДЭЯР для ионов Mn^{2+} ($S = 5/2$) в монокристалле ZnO, зарегистри-

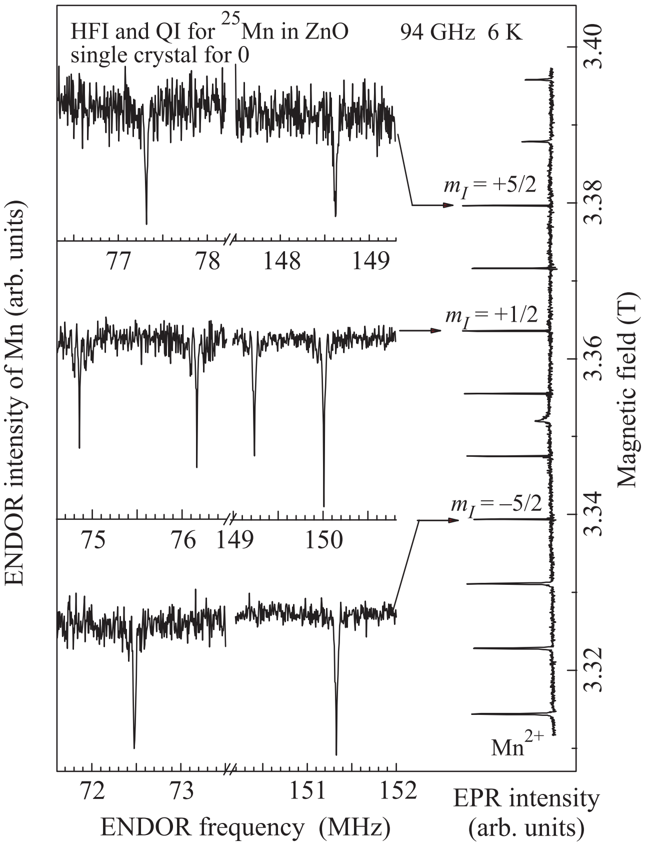

Рис. 3. Спектры ДЭЯР для ионов Mn^{2+} в монокристалле ZnO, зарегистрированные на переходе $M_S = -1/2 \leftrightarrow \leftrightarrow M_S = 1/2$ для значений $m_I = -5/2$, 1/2, 5/2. Справа показана часть спектра ЭПР ионов Mn^{2+} в монокристалле ZnO, детектированная по интенсивности спинового эха на частоте 94.1 ГГц при температуре 6 К (магнитное поле параллельно оси c). Стрелками на спектре ЭПР обозначены линии сверхтонкой структуры марганца, на которых записаны сигналы ДЭЯР

рованные на электронном переходе $M_S = -1/2 \leftrightarrow \leftrightarrow M_S = 1/2$ для трех значений проекции ядерного магнитного момента: $m_I = -5/2$, 1/2, 5/2. Справа показана часть спектра ЭПР ионов Mn^{2+} в монокристалле ZnO, зарегистрированного по ЭСЭ на частоте 94.1 ГГц при температуре 6 К (магнитное поле параллельно оси c). Стрелками на спектре ЭПР обозначены линии сверхтонкой структуры марганца, на которых записаны сигналы ДЭЯР. Несимметричный характер интенсивностей нескольких линий тонкой структуры со стороны малых и больших магнитных полей обусловлен больцмановским распределением заселенностей уровней для случая $D < 0$. Для описания тонкой структуры в аксиальном кристаллическом поле в спектре ЭПР к спиновому гамильтониану (1) следует добавить слагаемое $\hat{\mathbf{S}}\mathbf{D}\hat{\mathbf{S}} = D[\hat{S}_Z^2 - (1/3)S(S+1)]$, где $D = 3/2D_{ZZ}$.

Абсолютная величина константы сверхтонкого взаимодействия для Mn^{2+} в ZnO $|A| \sim 220$ МГц [8]. Знак константы СТВ мы считаем отрицательным исходя из известного механизма поляризации остова, приводящего к неполному спариванию s-электронов внутренних оболочек [9]. Ларморовская частота $f_{\mathrm{L}}(^{55}\mathrm{Mn})$ в W-диапазоне – около 37 МГц, т.е. $|A|/2 > f_{\mathrm{L}}$. Таким образом, порядок уровней для ориентации магнитного поля вдоль оси c кристалла определяется слагаемым $A\hat{S}_Z\hat{I}_Z$ в спиновом гамильтониане (1), где $A < 0$.

Спектры ДЭЯР записаны при $T = 6$ К с шагом в несколько кГц. Частота ЭПР-переходов 94.10 ГГц. В верхней части рис. 3 показан спектр ДЭЯР, снятый при магнитном поле $B = 3.33749$ Тл и соответствующий переходу с $m_I = -5/2$. Положение линий 72.480 и 151.327 МГц. В средней части рисунка показан спектр ДЭЯР, снятый при $B = 3.36349$ Тл для перехода $m_I = +1/2$. Наблюдается две пары линий, обусловленных квадрупольным расщеплением. В нижней части рисунка показан спектр ДЭЯР, снятый при $B = 3.37945$ Тл для перехода $m_I = +5/2$. Положение линий 77.314 и 148.617 МГц.

В спектрах, снятых на крайних линиях секстета $M_S = -1/2 \leftrightarrow M_S = 1/2$, $m_I = +5/2$ и $m_I = -5/2$, присутствуют только две линии ДЭЯР, т.к. в этих случаях возможен лишь один радиочастотный переход, удовлетворяющий условию $\Delta m_I = \pm 1$ для каждого M_S. В спектре ДЭЯР, записанном на линии $m_I = +1/2$, квадрупольное расщепление наблюдается, т.к. в этом случае возможны четыре радиочастотных перехода. При расчете в первом приближении согласно выражению (2) расстояние между соседними линиями ДЭЯР должно составлять $2P$ как для $M_S = +1/2$, так и для $M_S = -1/2$. В эксперименте же расщепление разное: 0.774 и 1.308 МГц. Это связано с необходимостью учета поправок высших порядков, которые входят с разными знаками и при суммировании взаимно уничтожаются. Учет этих поправок дает выражение $4P = (0.774 + 1.308)/2$ МГц, т.е. $2P = 1.041$ МГц. В таблице приводится градиент электрического поля на ядре марганца, замещающего цинк. Видно, что этот градиент больше градиента электрического поля на ядре цинка всего на 20%. В то же время величины градиентов электрического поля на Mn и Al отличаются в 2.87 раза. При расчете градиентов электрических полей использованы значения квадрупольных моментов в единицах $|e| \cdot 10^{-24}$ см^2 для ядер ^{27}Al, ^{67}Zn, ^{55}Mn из таблицы фирмы Брукер: $Q(^{27}\mathrm{Al}) = 0.147$, $Q(^{67}\mathrm{Zn}) = 0.150$ и $Q(^{55}\mathrm{Mn}) = 0.330$.

Таким образом, продемонстрировано, что в качестве зонда для измерения градиентов электрического поля могут быть использованы ионы марганца Mn^{2+}, отличающиеся устойчивой полузаполненной $3d$-оболочкой и характеризующиеся ^6S-состоянием. Замещение иона Zn^{2+} с замкнутой электронной оболочкой ($1s$-состояние) ионом Mn^{2+} не приводит к значительным изменениям градиента электрического поля в узле цинка вследствие отсутствия орбитального момента в обеих системах. Весьма вероятно, что ион Mn^{2+}, который легко входит как примесь в различные конденсированные материалы, включая биологические системы, может быть использован в качестве зонда для измерения градиентов электрического поля.

Итак, нами показано, что градиенты электрических полей на ядрах алюминия, замещающих цинк в кристаллах ZnO с образованием мелких доноров, существенно уменьшаются по сравнению с собственным градиентом электрического поля в позиции цинка в монокристаллах ZnO. При этом градиент электрического поля на алюминии в квантовых точках ZnO практически не изменяется по сравнению с градиентом электрического поля на цинке. При замещении иона Zn^{2+} ионом Mn^{2+} в монокристалле ZnO градиент электрического поля увеличивается примерно на 20%. Это позволяет сделать вывод о возможности использования ионов марганца в качестве зонда для мониторинга градиентов электрических полей в кристаллах.

Работа частично поддержана Министерством образования и науки Российской Федерации по контрактам # 14.740.11.0048 и 16.513.12.3007, программами Российской академии наук "Спиновые явления в твердотельных наноструктурах и спинтроника", "Фундаментальные основы технологий наноструктур и наноматериалов" и грантами РФФИ. Измерения частично проведены на оборудовании Федерального центра коллективного пользования физико-химических исследований при КФУ в рамках федеральной целевой программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007–2012 годы". Авторы выражают благодарность Йоргу Веберу и Эдуарду Лаврову за предоставленные образцы.

1. G. Denninger and D. Reiser, Phys. Rev. B **55**, 5073 (1997).
2. D. M. Hofmann, A. Hofstaetter, F. Leiter et al., Phys. Rev. Lett. **88**, 045504 (2002).

3. S.B. Orlinskii, J. Schmidt, P.G. Baranov et al., Phys. Rev. Lett. **100**, 256404 (2008).
4. S.B. Orlinskii, J. Schmidt, P.G. Baranov et al., Phys. Rev. B **77**, 115334 (2008).
5. F. Herklotz, E.V. Lavrov, J. Weber et al., Phys. Status Solidi B **248**, 1532 (2011).
6. A.M. Stoneham, *Theory of Defects in Solids*, Clarendon, Oxford, 1985.
7. M.T. Bennebroek, A. Arnold, O.G. Poluektov et al., Phys. Rev. B **54**, 11276 (1996).
8. A. Hausmann and H. Huppertz, J. Phys. Chem. Solids **29**, 1369 (1968).
9. A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Clarendon, Oxford, 1970.